

CFb 17 112 US/m

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月15日

出願番号

Application Number:

特願2002-073111

ST.10/C]:

[JP 2002-073111]

出願人

Applicant(s):

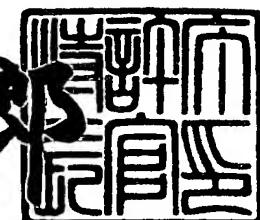
キヤノン株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2003年 4月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3023395

【書類名】 特許願
【整理番号】 4610033
【提出日】 平成14年 3月15日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 D01F 1/00
【発明の名称】 シリコンナノ構造体及びその製造方法
【請求項の数】 12
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 福谷 和彦
【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 田 透
【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社
【代表者】 御手洗 富士夫
【代理人】
【識別番号】 100069017
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 徳廣
【電話番号】 03-3918-6686
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 015417
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンナノ構造体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン領域を有するシリコン構造体であって、該細孔の平均孔径が10nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が15nm以下であることを特徴とするシリコン構造体。

【請求項2】 柱状形状の細孔とシリコンを主成分とするシリコン領域を有する膜状の構造体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が10nm以下で、平均間隔が15nm以下で、細孔の長さと孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）が0.1～10000であり、かつ前記細孔が前記シリコンを主成分とするシリコン領域で隔てられているシリコンナノ構造体。

【請求項3】 前記細孔の平均孔径が1～9nmであり、かつ細孔の平均間隔が3～10nmである請求項2に記載のシリコンナノ構造体。

【請求項4】 前記シリコン領域がシリコンを80atomic%以上含有する請求項2に記載のシリコンナノ構造体。

【請求項5】 前記シリコン領域が少なくともシリコンとアルミニウムを含有する請求項2乃至4のいずれかの項に記載のシリコンナノ構造体。

【請求項6】 前記シリコンが非晶質シリコンである請求項2乃至5のいずれかの項に記載のシリコンナノ構造体。

【請求項7】 アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70atomic%の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を用意する工程、及び該アルミニウムシリコン混合膜から該アルミニウムを含む柱状構造体を除去する工程を有するシリコン構造体の製造方法。

【請求項8】 (a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70atomic%の割合で

含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、及び（c）該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッティングし、細孔を形成する工程を有することを特徴とするシリコンナノ構造体の製造方法。

【請求項9】 前記エッティングが酸あるいはアルカリを用いたウエットエッティングである請求項8に記載のシリコンナノ構造体の製造方法。

【請求項10】 （a）アルミニウムとシリコンを用意する工程、（b）該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、（c）該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッティングし、細孔を形成する工程、及び（d）該細孔の孔径を広げる工程を有することを特徴とするシリコンナノ構造体の製造方法。

【請求項11】 前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッティングである請求項10に記載のシリコンナノ構造体の製造方法。

【請求項12】 前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法である請求項8または10に記載のシリコンナノ構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコンナノ構造体及びその製造方法に関し、特に平均孔径が10 nm以下で、平均間隔が15 nm以下の微細な細孔がシリコンにより互いに分離されており、該細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に形成されているシリコンナノ構造体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さなサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電気的、光学的、化学的特性を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、数

十nmより微細なサイズ（幅や厚さなど）をもつ構造を有する材料（以降、「ナノ構造体」）への関心が高まっている。

【0003】

こうしたナノ構造体の作製方法としては、例えば、フォトリソグラフィーをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン形成技術をはじめとする半導体加工技術によって直接的にナノ構造体を作製する方法が挙げられる。

【0004】

しかし、この半導体加工技術による直接的なナノ構造体の製造は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作製できる手法が望まれている。

【0005】

そこで、このような半導体加工技術によるナノ構造体の作製方法のほかに、自然に形成される規則的な構造、すなわち自己規則的に形成される構造をベースに、新規なナノ構造体を実現しようとする試みがある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては、従来の方法を上まわる微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われはじめている。

【0006】

このような自己規則的手法として、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を制御よく大面積に形成できる陽極酸化が挙げられる。たとえば、アルミニウムを酸性浴中で陽極酸化することで作製する陽極酸化アルミナが知られている。

【0007】

まず、アルミニウムの陽極酸化は、アルミニウム板あるいは基板上に形成されたアルミニウム膜を酸性電解質中で陽極酸化すると、多孔質酸化被膜（陽極酸化アルミナ）が形成される。（たとえばR.C. Furneaux, W. R. Rigby & A. P. Davidson "Nature" Vol. 337, P147 (1989) 等参照）。この多孔質酸化被膜の特徴は、直径が数nm～数百nmの極めて微細な円柱状細孔（ナノホール）が、数十nm～数百nmの間隔（セルサイズ）で平行に配列するという特異的な幾何学的構造を有することにある。この円柱状の細孔は、細孔間隔が数十nm以上の場合は、高いアスペクト比を有し

、断面の径の一様性にも比較的優れている。この細孔の径及び間隔は、陽極酸化の際の酸の種類、電圧を調整することによりある程度の制御が可能である。具体的には電圧を低下させると細孔の間隔を低減できる。また、陽極酸化被膜の厚さ及び細孔の深さは、陽極酸化の時間を制御することにより、ある程度の制御が可能である。

【0008】

また、この陽極酸化アルミナの特異的な幾何学構造、あるいは色彩・耐久性に着目した、さまざまな応用が試みられている。益田による解説が詳しいが、以下、応用例を列記する。たとえば、皮膜を剥離してフィルターへの応用がある。さらには、ナノホール内に金属や半導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることより、着色、磁気記録媒体、EL発光素子、エレクトロクロミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサをはじめとするさまざまな応用が試みられている。さらには、量子細線、MIM素子などの量子効果デバイス、ナノホールを化学反応場として用いる分子センサー、など多方面への応用が期待されている（益田“固体物理”31, 493 (1996)）。

【0009】

また、このような陽極酸化アルミナの他に、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を作製する方法として、シリコンの陽極化成がある。このシリコンの陽極化成は結晶シリコンあるいは多結晶シリコンをHF（フッ化水素酸）をベースとした水溶液中で陽極化成を行うと多孔質シリコンが形成される（例えば、D. R. Turner：“J. Electrochem. Soc.” 105, 402 (1985) 等参照）。この多孔質シリコンは表面あるいは内部に1～数10nm程度の微小細孔が無数に存在している。この微小細孔はマクロに見た場合、ほぼ膜面に対して垂直な構造となっているが、その形状や密度は陽極化成の条件によって大きく変化する。

【0010】

このような観点から自己規則的手法、特にアルミニウムの陽極酸化やシリコンの陽極化成の手法は、ナノ構造体を容易に、また大面積のナノ構造体を作製することが可能であることから望ましい。特に、陽極酸化アルミナあるいは陽極化成

シリコン（多孔質シリコン）中の微小細孔を、基板に垂直に、かつ、非常に高密度に作製した構造は、量子効果を利用したデバイスへの応用、あるいは超高密度記録媒体を作製する為には重要である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

ところで本発明者らは、このようなナノ構造体のデバイスへの応用形態の検討の過程において、ナノ構造体として、平均孔径10nm以下のサイズのナノホールを高密度に形成することが可能であれば、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができるとの認識を持つに至った。即ち、例えば、孔径が10nm以下のナノホールを間隔15nm以下で形成し、その中に金属や半導体などの電気伝導材料を形成することで単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適応できる。

【0012】

また、ナノ構造体を構成する材料がシリコンを主成分とする材料であれば、酸やアルカリに対する耐性が陽極酸化により作製されたアルミニウムの酸化物に比べて高くなり、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができるとの認識を持つに至った。

【0013】

しかしながら、アルミニウムの陽極酸化では、細孔の間隔を10nm以下にするために、陽極酸化電圧を低下させると、図9に示すように、お互いの細孔51，52が陽極酸化アルミナ53で形成される壁で隔たれなくなり、細孔を独立化させることが困難になる。また、母体材料が陽極酸化で作製されたアルミナであるため、酸やアルカリに対して比較的容易に溶け、化学薬品に対する耐久性に劣る。また、図9のように、細孔下部には基板54と細孔51，52の間にバリア層55と呼ばれる陽極酸化アルミナ膜が形成されるため、この細孔内に金属などの材料を電気メッキで充填するときに、このバリア層を削除する工程や交流電界を使う方法などが必要となる。

【0014】

また、シリコンの陽極化成では、マクロ的に見た場合、細孔は膜面に対して垂

直に形成されているが、より詳細に観察すると、図10のようにランダムもしくは樹状に細孔61を伸ばした構造となっているため、細孔の形状が一定でなくなり、単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適応する際に不都合が生じる。(M. I. J. Beale, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis, J. D. Benjamin: Appl. Phys. Lett. 46, 86 (1985) 参照)。

【0015】

このような技術的背景により、本発明者らは種々検討を重ねた結果、細孔の平均孔径が10nm以下であり、かつ、細孔の平均間隔が15nm以下であり、該細孔が柱状形状でお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、該細孔を隔てる壁材料が化学薬品に耐久性が高いシリコンからなり、かつ基板と細孔が直接つながることが可能なシリコンナノ構造体を形成できる方法を見出し、本発明に至った。

【0016】

即ち本発明の目的は、各種デバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するシリコンナノ構造体を提供することである。

また、本発明は新規な構造を有するデバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するシリコンナノ構造体の製造方法を提供することを他の目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の第一の発明は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン領域を有するシリコン構造体であって、該細孔の平均孔径が10nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が15nm以下であることを特徴とするシリコン構造体である。

【0018】

また、本発明の第二の発明は、柱状形状の細孔とシリコンを主成分とするシリコン領域を有する膜状の構造体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が10nm以下で、平均間隔が15nm以下

で、細孔の長さと孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）が0.1～100.0であり、かつ前記細孔が前記シリコンを主成分とするシリコン領域で隔てられていることを特徴とするシリコンナノ構造体である。

【0019】

また、前記細孔の平均孔径が1～9nmであり、かつ前記細孔の平均間隔が3～10nmであることが望ましい。

このように細孔の平均孔径が10nm以下、好ましくは1～9nmであり、かつ、平均間隔が15nm以下、好ましくは3～10nmであることにより、細孔を高密度に形成でき、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができる。

【0020】

また、ナノ構造体を構成する材料をシリコンとして、酸やアルカリに対する耐性がアルミニウムの酸化物（アルミナ）に比べて高くなり、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができる。

【0021】

また、壁材料のシリコン領域を形成するシリコンは非晶質シリコンであることが望ましい。これにより、シリコン領域の絶縁性を向上させることができる。

また、前記シリコン領域が少なくともアルミニウムを含むシリコンからなり、シリコンを80atomic%以上含有しているのが好ましい。

【0022】

本発明の第三の発明は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70atomic%の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を用意する工程、及び該アルミニウムシリコン混合膜から該アルミニウムを含む柱状構造体を除去する工程を有するシリコン構造体の製造方法である。

【0023】

また、本発明の第四の発明は、（a）アルミニウムとシリコンを用意する工程、（b）該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを

有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20~70 atom i c %の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、及び(c)該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングし、細孔を形成する工程を有することを特徴とするシリコンナノ構造体の製造方法である。

【0024】

また、本発明の第五の発明は、(a)アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b)該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20~70 atom i c %の割合で含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成する工程、(c)該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッチングし、細孔を形成する工程、及び(d)該細孔の孔径を広げる工程を有することを特徴とするシリコンナノ構造体の製造方法である。

【0025】

本発明を成すに至った経緯について説明すると、本発明者らは、アルミニウムを用いた微細構造体に関して研究を進めていたところ、たまたま下記のような知見に至った。

【0026】

即ち、スパッタリング法などの非平行状態で材料を形成する成膜方法により、基板上にアルミニウムの膜を形成する際に、シリコンを添加したところ所定条件下では自己形成的に柱状構造のアルミニウムが形成される場合があることを見出したのである。そこで、本発明者らは上記知見に基づき鋭意研究を進め、本発明を成すに至ったものである。

【0027】

そこで、上記のように、アルミニウムシリコン混合膜を形成する工程において、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いた理由は、このような非平衡状態で物質を形成する成膜法で作製されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムが数nmレベル程

度の径を持ったナノ構造体（アルミニウムの柱状構造）を形成し、自己組織的に分離するからである。

【0028】

また、シリコンの量をアルミニウムとシリコンの全量に対して、20～70 atomic%にしたアルミニウムシリコン膜を形成する理由は、この範囲のみでアルミニウムが柱状形状をしたナノ構造体を形成するからである。つまり、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して20 atomic%未満の場合は、アルミニウムを含む構造体の径あるいは大きさが10nm以上となり、アルミニウムを含む柱状構造体を形成しない。一方、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して70 atomic%を越える場合は、通常の電子顕微鏡ではアルミニウムを含む柱状構造体を確認できない。

【0029】

また、アルミニウムシリコン混合膜において、りん酸や硫酸、塩酸を用いることで柱状構造をしたアルミニウムを含む柱状構造体のみを選択的に、エッティングすることができ、その結果シリコン内に細孔（ナノホール）を形成することができる。なお、前記エッティングが酸あるいはアルカリを用いたウェットエッティングであるのが好ましい。

【0030】

また、本発明にかかるシリコン酸化物ナノ構造体の製造方法は、非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であることが望ましい。非平衡状態で物質を形成する成膜法をスパッタリング法で行うことで、真空蒸着法に比べて、アルミニウムとシリコンの組成比を維持しやすい。

【0031】

また、作製されたシリコン内の細孔（ナノホール）は、シリコンあるいは表面酸化シリコンを溶かす溶液に浸することで、ナノホールの孔径を拡大することができる。前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウェットエッティングであるのが好ましい。

なお、本発明において、アルミニウムを含む柱状構造体を「アルミニウム柱状構造体」としても表わす。

【0032】

また、本発明に係るシリコン構造体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン領域を有するシリコン構造体であって、該細孔の平均孔径が0.5nm以上50nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30nm以下であることを特徴とするシリコン構造体。上記平均孔径は、好ましくは0.5nm以上10nm以下である。

また、平均間隔は好ましくは15nm以下である。

【0033】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のシリコンナノ構造体は、平均孔径が10nm以下であり、平均間隔が15nm以下である膜面に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を有し、また、前記細孔は柱状径状をなしており、さらに、前記細孔の長さと孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）が0.1～10000であり、かつ前記細孔がシリコンを主成分とするシリコン領域で隔てられていることを特徴とする。

【0034】

<シリコンナノ構造体の構成>

図1は、本発明のシリコンナノ構造体の一例を示す概略図であり、図1(a)は、細孔の平均孔径が10nm以下であり、かつ互いに隣接する該細孔の平均間隔が15nm以下であり、該細孔がお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、該細孔を隔てる壁材のシリコン領域がシリコンを主成分とする材料からなるシリコンナノ構造体の模式的平面図である。また、図1(b)は、図1(a)の破線AA'に沿ってシリコンナノ構造体を切ったときの模式的断面図である。図1において、1は細孔（ナノホール）、2はシリコン領域、3は基板である。

【0035】

本発明のシリコンナノ構造体は、細孔1とシリコンを主成分とした組成からなるシリコン領域2により構成されていることを特徴とする。また、前記細孔は、図1(b)に示されているようにシリコン領域により、お互いに分離されており

、また、基板に対して垂直またはほぼ垂直に形成されている。

【0036】

また、本発明のシリコンナノ構造体を構成している細孔の形状は、図1（b）に示されているように柱状形状である。また、細孔の孔径（膜面から見た細孔の平均孔径を示す） $2r$ は10nm以下であり、細孔の間隔（膜面から見た細孔の平均中心間間隔を示す） $2R$ は15nm以下である。好ましくは、細孔の径 $2r$ は1～9nmであり、その中心間距離の間隔 $2R$ は3～10nmである。また、長さ L は0、5nm～数μm、好ましくは2nm～5μmの範囲である。ここで平均孔径とは、例えば、実際のSEM写真（約100nm×70nmの範囲）で観察される細孔部分をコンピュータで画像処理して、導出される値である。

【0037】

また、本発明のシリコンナノ構造体内の細孔は、図1（b）に示されるように、細孔と基板を直接つなげができるが、これに限定されるものではなく、基板と細孔をつなげなくても良い。

【0038】

また、本発明のシリコンナノ構造体を構成しているシリコン領域の組成は、シリコンを主成分とするが、数から数十atomic%程度のアルミニウム（Al）、酸素（O）、アルゴン（Ar）、窒素（N）、水素（H）などの各種の元素を含有してもよい。

【0039】

また、本発明のシリコンナノ構造体を構成しているシリコンの構造は、非晶質シリコンであることが望ましいが、結晶質のシリコンを含んでいてもかまわない。。

また、本発明のシリコンナノ構造体を構成している細孔部分の基板上面からみた形状は、図1（a）のように、ほぼ円形のものでも良いし、また橢円形など任意の形状のものでもよい。

【0040】

また、本発明のシリコンナノ構造体を構成している細孔部分の基板断面からみた形状は、図1（b）のように長方形形状でも良いし、正方形や台形など任意の

形状のものでもよい。

【0041】

また、細孔の長さと孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）が0.1～1000、好ましくは0.5～1000の範囲である形状のものが望ましい。

【0042】

<シリコンナノ構造体の製造方法>

以下、本発明にかかるシリコンナノ構造体の製造方法について詳細に説明する。

図2は、本発明のシリコンナノ構造体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図2において、本発明のシリコンナノ構造体の製造方法は、下記の(a)工程～(c)工程を有することを特徴とする。

【0043】

(a) 工程：まずアルミニウムとシリコンを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。成膜されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atom%の割合で含有する混合膜からなる。

【0044】

(c) 工程：次に、該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッティングして細孔を形成する。アルミニウムシリコン混合膜にシリコンに比べてアルミニウムを溶かしやすい酸あるいはアルカリを用いたウエットエッティングを施すと、アルミニウムを含む柱状構造体からアルミニウムがエッティングされて細孔が形成される。

なお、上記アルミニウムのみを選択的にエッティングとは、実質的にアルミニウムが除去されればよい。

【0045】

図3は、本発明のシリコンナノ構造体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。図3において、本発明のシリコンナノ構造体の製造方法は、下記の(a)

) 工程～(d) 工程を有することを特徴とする。

【0046】

(a) 工程：まずアルミニウムとシリコンを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。成膜されたアルミニウムシリコン混合膜は、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有する混合膜からなる。

【0047】

(c) 工程：次に、該アルミニウムシリコン混合膜のアルミニウムのみを選択的にエッティングして細孔を形成する。アルミニウムシリコン混合膜に酸あるいはアルカリを用いたウエットエッティングを施すと、アルミニウムを含む柱状構造体からアルミニウムがエッティングされて細孔が形成される。

(d) 工程：さらに、シリコンを溶かす酸あるいはアルカリを用いたウエットエッティングを行なって、形成された細孔の孔径を広げる。

【0048】

次に、本発明のシリコンナノ構造体の製造方法を図面に基づいて説明する。

図4は本発明のシリコンナノ構造体の製造方法の一例を示す説明図である。図4の(a)～(d)の順に追って説明する。

【0049】

以下の工程(a)～(d)は、図4の(a)～(d)に対応する。

(a) 工程：アルミニウムとシリコンを用意する工程。

原料としてのシリコン及びアルミニウムを、例えば、図5に示すように、アルミニウムのターゲット(基板)12上にシリコンチップ13を配置する。

【0050】

(b) 工程：アルミニウムシリコン混合膜の形成

次に、基板上にアルミニウムシリコン混合膜を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

【0051】

基板22上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグнетロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン混合膜23を形成する。アルミニウムシリコン混合膜23は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウム柱状構造体21と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域24から構成される。

【0052】

図5を用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いてアルミニウムシリコン混合体を成膜する方法について説明する。なお、図5において、11が基板、12がアルミニウムのスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、アルミニウムとシリコンの割合を簡単に変化させることができる。

【0053】

図5に示したように、基板11上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネットロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン混合膜を形成する。

原料としてのシリコン及びアルミニウムは、図5のようにアルミニウムのターゲット基板12上にシリコンチップ13を配することで達成される。シリコンチップは、図5では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1つであっても良い。但し、均一なアルミニウムを含む柱状構造体をシリコン領域内に均一に分散させるには、基板11に対象に配置しておくのがよい。

【0054】

また、所定量のアルミニウムとシリコンとの粉末を焼成して作製したアルミニウムシリコン焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

また、アルミニウムターゲットとシリコンターゲットを別々に用意し、同時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いても良い。

【0055】

形成される膜中のシリコンの量は、アルミニウムとシリコンの全量に対して20~70 atomic%であり、好ましくは25~65 atomic%，さらに

好ましくは30~60 atomic%である。シリコン量が斯かる範囲内であれば、シリコン領域内にアルミニウムの柱状構造体が分散したアルミニウムシリコン混合膜が得られる。

【0056】

上記のアルミニウムとシリコンの割合を示すatomic%とは、シリコンとアルミニウムの原子の数の割合を示し、atom%あるいはat%とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法(ICP法)でアルミニウムシリコン混合膜中のシリコンとアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

【0057】

なお、上記割合においては、atomic%を単位として用いているが、wt%を単位として用いる場合は、シリコンが20 atomic%以上70 atom%以下の場合、20.65 wt%以上70.84 wt%以下となる(atom%からwt%への換算は、Alの原子量を26.982、Siの原子量を28.086としてAlとSiの重量比を求め、(重量比) × (atomic%)の値からwt%に換算することができる。

【0058】

また、基板温度としては、200°C以下であり、好ましくは100°C以下、より好ましくは室温程度であるのがよい。

なお、このような方法でアルミニウムシリコン混合膜を形成すると、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムがシリコンマトリックス内に数nmレベルのナノ構造体(柱状構造体)を形成し、自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムはほぼ円柱状形状であり、その孔径は1~10 nmであり、間隔は3~15 nmである。

【0059】

アルミニウムシリコン混合膜のシリコンの量は、例えばアルミニウムターゲット上に置くシリコンチップの量を変えることで制御できる。

また、非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、0.2~1 Pa程度がよい。また、プラズマを形成するための出力は4インチターゲットでは、150~1000 W

程度が好ましい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力及び出力であればよい。

【0060】

基板としては、例えば石英ガラスやプラスチックをはじめとする絶縁体基板やシリコンやガリウム砒素をはじめとする半導体基板などの基板、金属基板や、これらの基板の上に1層以上の膜を形成したものが挙げられる。なお、アルミニウムシリコン混合膜の形成に不都合がなければ、基板の材質、厚さ、機械的強度などは特に限定されるものではない。また、基板の形状としては平滑な板状のものに限らず、曲面を有するもの、表面にある程度の凹凸や段差を有するものなどが挙げられるが、アルミニウムシリコン混合膜に不都合がなければ、特に限定されるものではない。

【0061】

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタリング法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（E B蒸着）をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

【0062】

また、成膜する方法としては、シリコンとアルミニウムを同時に形成する同時成膜プロセスを用いても良いし、シリコンとアルミニウムを数原子層づつ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

【0063】

上記の様にして成膜されたアルミニウムシリコン混合膜23は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウム柱状構造体21と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域24を備える。

【0064】

アルミニウムを含有する柱状構造体部21の組成は、アルミニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体が得られていれば、シリコン、酸素、アルゴン、窒素などの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状構造体部の成分構成比においてアルミニウムの割合が80 atomic%以上、好ましくは90 atomic%以上が望ましい。

【0065】

また、アルミニウム柱状構造体の周囲を取り囲んでいるシリコン領域24の組成は、シリコンを主成分とするが、柱状構造の微細構造体が得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴン、窒素、水素などの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、シリコン領域の成分構成比においてシリコンの割合が80 atomic%以上、好ましくは90 atomic%以上が望ましい。

【0066】

(c) 工程：細孔形成工程

上記のアルミニウムシリコン混合膜中のアルミニウム領域（アルミニウムを含む柱状構造体領域）のみを選択的にエッティングを行う。その結果、アルミニウムシリコン混合膜には、細孔を有するシリコン領域のみが残り、シリコンナノ構造体が形成される。なお、シリコンナノ構造体中の細孔は、間隔 $2R$ が15nm以下、孔径 $2r$ が10nm以下であるが、好ましくは、細孔の孔径 $2r$ は1~9nmであり、その間隔 $2R$ は3~10nmである。また、長さ L は0.5nm~数μm、好ましくは2nm~1000nmの範囲である。

【0067】

エッティングに用いる溶液は、例えばアルミニウムを溶かしシリコンをほとんど溶解しない、りん酸、硫酸、塩酸、クロム酸溶液などの酸が挙げられるが、エッティングによる細孔形成に不都合がなければ水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができ、特に酸の種類やアルカリの種類に限定されるものではない。また、数種類の酸溶液あるいは数種類のアルカリ溶液を混合したもの用いてもかまわない。またエッティング条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製するシリコンナノ構造体に応じて、適宜設定することができる。

【0068】

(d) 工程：細孔径の拡大工程：

さらに上記シリコンナノ構造体に対してシリコンを溶解する酸溶液、例えばフッ化水素を薄めた溶液など、あるいはアルカリ溶液、例えば水酸化ナトリウムなど、の中に浸すポアワイド処理により、適宜、細孔径を広げることができる。この溶液も特に細孔の拡大に問題がなければどのような酸及びアルカリを用いても

よい。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したもの要用いてもよい。

【0069】

また細孔の孔径拡大（ポアワイド処理）条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する細孔の大きさに応じて、適宜設定することができる。

【0070】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0071】

実施例1

本実施例は平均間隔 $2R$ が8nmであり、平均孔径 $2r$ が5nmであり、長さ L が200nmである細孔を有するシリコンナノ構造体を形成した例を示す。

【0072】

図4（b）に示すように、ガラス基板上に、マグネットロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ（101.6mm）の円形のアルミニウムターゲット上に、15mm角のシリコンチップを6枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量：50sccm、放電圧力：0.7Pa、投入電力：1kWとした。また、基板温度は室温（25°C）とした。

【0073】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを6枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜の組成がシリコン含有量約37atomic%近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

【0074】

なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図4（b）のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウム柱状構造体部分の孔径は5 nmであり、その平均中心間隔は8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは200 nmであり、それぞれのアルミニウム柱状構造体はお互いに独立していた。

【0075】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜をりん酸5 wt %溶液中にて4時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンナノ構造体が作製された。

【0076】

次に、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、りん酸エッチングしたアルミニウムシリコン混合膜（シリコンナノ構造体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図6のように、シリコン領域33に囲まれた細孔32が二次元的に配列していた。細孔の孔径 $2r$ は5 nmであり、その平均間隔 $2R$ は約8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さ L は200 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコンにより隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく、観察できず、直接つながっていた。

【0077】

なお、作製した試料をX線回折法で測定した所、シリコンは非晶質であった。シリコン領域中のシリコン含有量は、90 atomic %程度であった。

【0078】

実施例2

本実施例は平均間隔 $2R$ が7 nmであり、平均孔径 $2r$ が5 nmであり、長さ L が200 nmである細孔を有するシリコンナノ構造体を形成した例を示す。

【0079】

図4（b）に示すように、ガラス基板上に、マグнетロンスパッタ法を用いて

、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して45 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜を約200 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ(101.6 mm)の円形のアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップを8枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は室温とした。

【0080】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを8枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜の組成がシリコン含有量約45 atomic %近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

【0081】

また、FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図4(b)のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造が二次元的に配列していた。アルミニウム部分の平均孔径は約3 nmであり、その平均間隔は約7 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは200 nmであり、それぞれのアルミニウム柱状構造部分はお互いに独立していた。

【0082】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して45 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜をりん酸5 wt %中にて8時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンナノ構造体が作製された。

【0083】

また、作製されてシリコンナノ構造体をFE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図4(c)のように

、シリコンに囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約3 nmであり、その平均間隔は約7 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは200 nmであり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

【0084】

次に、細孔の孔径を拡大するために、25°Cに保った水酸化ナトリウム1 mol/l中に30分間浸し、孔径の拡大を行った。

【0085】

次に、孔径を拡大処理を行ったシリコンナノ構造体をFE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図7のように、シリコン領域43に囲まれた細孔42が二次元的に配列していた。細孔の孔径2rは5 nmであり、その平均間隔2Rは7 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さLは20.0 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコンにより隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間に被膜の形成はなく直接つながっていた。

【0086】

なお、作製した試料をX線回折法で測定した所、シリコンは非晶質であった。シリコン領域中のシリコン含有量は、約90 atomic%であった。

【0087】

実施例3

本実施例は平均間隔2Rが8 nmであり、平均孔径2rが5 nm、長さLが10 nmである細孔を有するシリコンナノ構造体を形成した例を示す。

【008.8】

図4 (b) に示すように、ガラス基板上に、マグнетロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic%含んだアルミニウムシリコン混合膜を約10 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ(101.6 mm)の円形のアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップを6枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWと

した。また、基板温度は室温とした。

【0089】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを6枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン混合膜の組成がシリコン含有量約37 atomic %近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

【0090】

なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン混合膜を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図4（b）のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造体が二次元的に配列していた。アルミニウムナノ構造体部分の孔径は5nmであり、その平均中心間隔は8nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは10nmであり、それぞれのアルミニウム柱状構造部分はお互いに独立していた。

【0091】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン混合膜をりん酸5wt%溶液中にて1時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンナノ構造体が作製された。

【0092】

次に、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、りん酸エッチングしたアルミニウムシリコン混合膜（シリコンナノ構造体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図8のように、シリコン領域73に囲まれた細孔72が二次元的に配列していた。細孔の孔径は5nmであり、その平均間隔は約8nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは10nmであり、それぞれの細孔部分はシリコン領域により隔たれており互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。

【0093】

なお、X線回折法で作製した試料を測定した所、シリコンは非晶質であった。シリコン領域中のシリコン含有量は、約90 atomic%であった。

【0094】

上記の各実施例に示した様に、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状構造体と該柱状構造体を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムに対してシリコンを20 atomic%以上、70 atomic%以下含有するアルミニウムシリコン混合膜を形成し、アルミニウムシリコン混合膜中のアルミニウムを含む柱状構造体部分のみを選択的にエッティングすることにより、平均孔径が10 nm以下、平均間隔が15 nm以下のシリコン領域により互いに分離された細孔を有するシリコンナノ構造体を形成できる。

【0095】

また、アルミニウムとシリコンの全量に対するシリコン含有量を調整することで、細孔の大きさ、間隔の制御が可能であり、基板に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を大面積に配置したシリコンナノ構造体を作製することが可能になる。

【0096】

また、本発明のシリコンナノ構造体は、細孔下部に絶縁体などの膜が形成されないため、基板と細孔が直接つながることが可能である。

【0097】

また、本発明のシリコンナノ構造体の細孔に、伝導性材料を充填することで、量子効果を利用した単電子メモリ、単電子トランジスタなどとして応用することができる。さらには、磁性体を充填することで磁気記録媒体としても応用することができる。

【0098】

また、本発明は、シリコン中の細孔をさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。例えば、本発明のシリコンナノ構造体は、それ自体発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として使用可能であるが、さらなる新規なナノ構造体の母材、鋳型などとして用いることもできる。さらに、フィルターなどとしても利用できる。

【0099】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、平均孔径が10nm以下であり、平均間隔が15nm以下であり、柱状形状でお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直である細孔が、シリコン領域で隔てられているシリコンナノ構造体を提供することができる。

また、本発明は、上記のシリコンナノ構造体を容易に製造することができる製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のシリコンナノ構造体の一例を示す概略図である。

【図2】

本発明のシリコンナノ構造体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図3】

本発明のシリコンナノ構造体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

【図4】

本発明のシリコンナノ構造体の製造方法の一例を示す説明図である。

【図5】

本発明におけるアルミニウムシリコン混合膜の成膜方法の一例を示す概略図である。

【図6】

本発明のシリコンナノ構造体の一例を示す概略図である。

【図7】

本発明のシリコンナノ構造体の他の例を示す概略図である。

【図8】

本発明のシリコンナノ構造体の他の例を示す概略図である。

【図9】

細孔間隔が10nm以下の陽極酸化アルミナの一例を示す断面図である。

【図10】

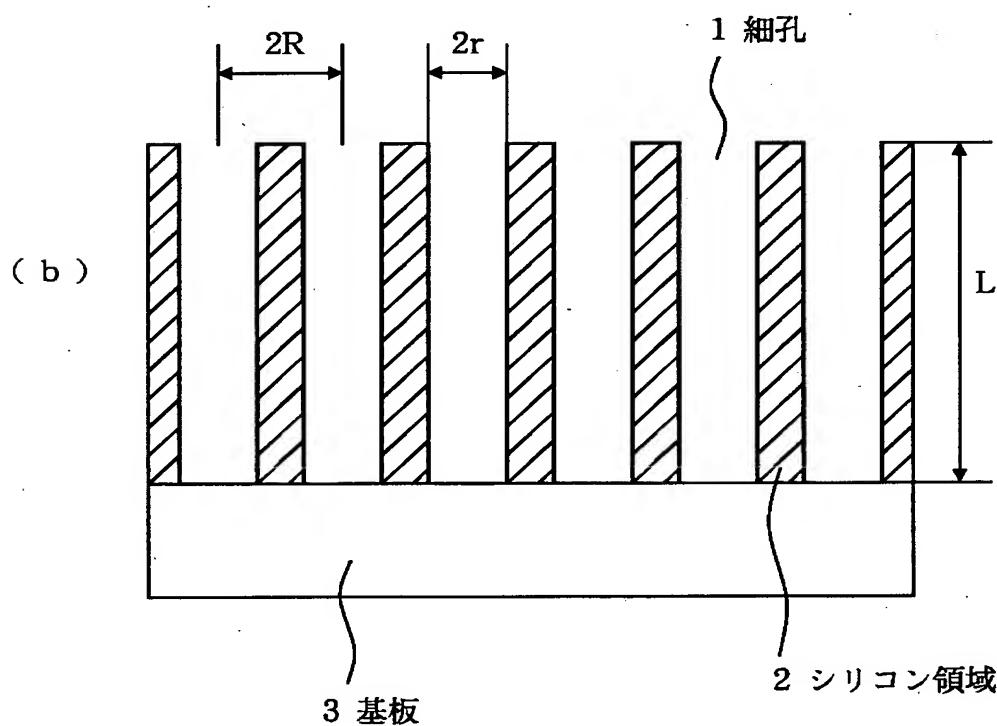
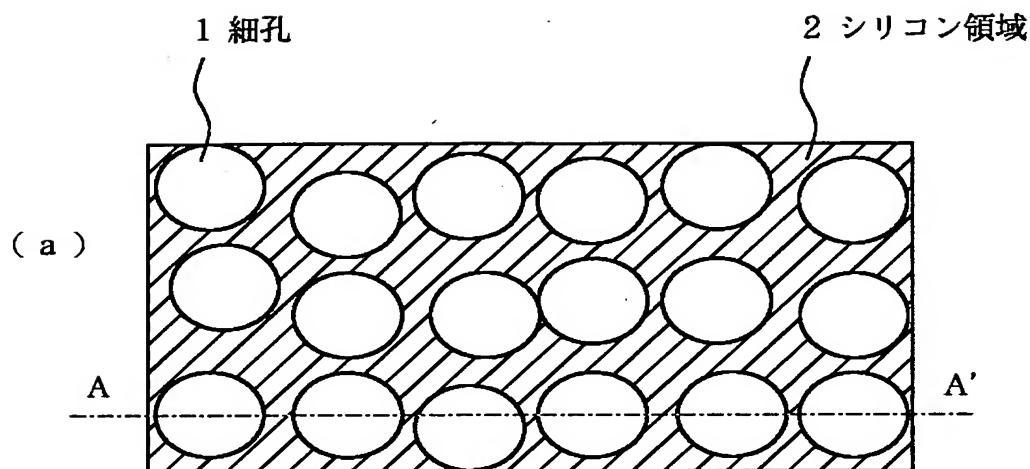
シリコンを陽極化成した多孔質シリコンの一例を示す図である。

【符号の説明】

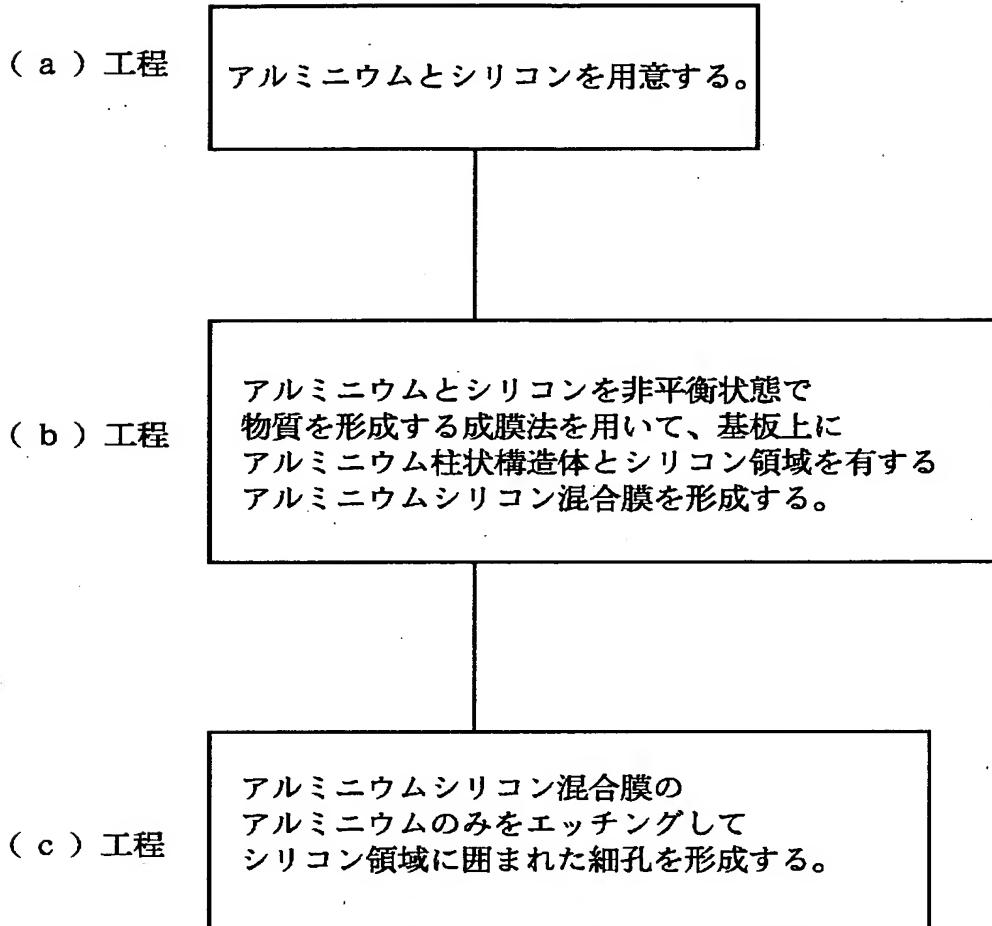
- 1、26、32、42、72 細孔
- 2、24、33、43、73 シリコン領域
- 3、22、31、41、71 基板
- 11 基板
- 12 スパッタリングターゲット
- 13 シリコンチップ
- 14 Ar プラズマ
- 21 アルミニウム柱状構造体
- 23 アルミニウムシリコン混合膜
- 25 シリコンナノ構造体
- 27 拡大した細孔
- 51 独立した細孔
- 52 独立していない細孔
- 53 陽極酸化アルミナ
- 54 基板
- 55 バリア層
- 61 細孔
- 62 シリコン

【書類名】 図面

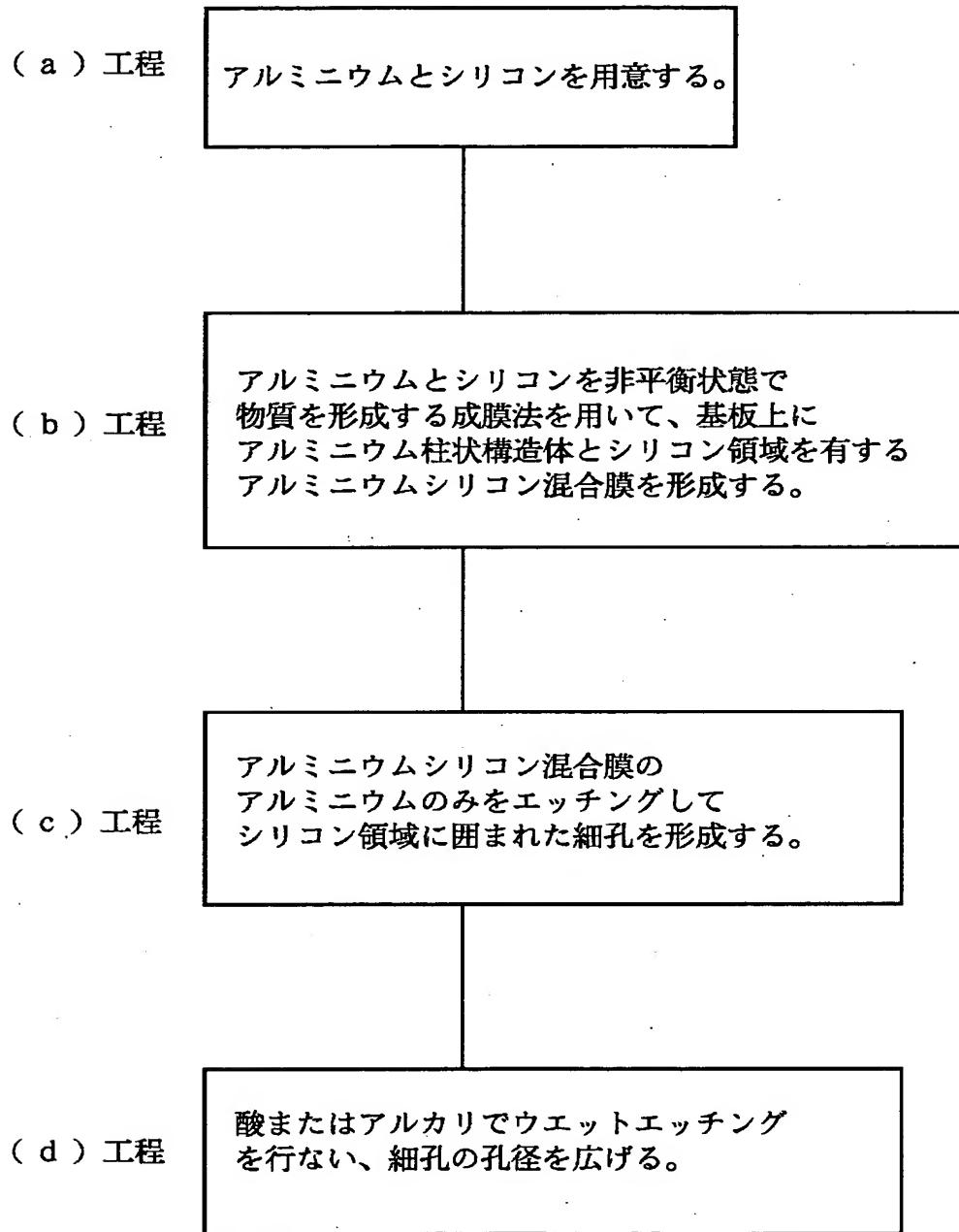
【図1】



【図2】



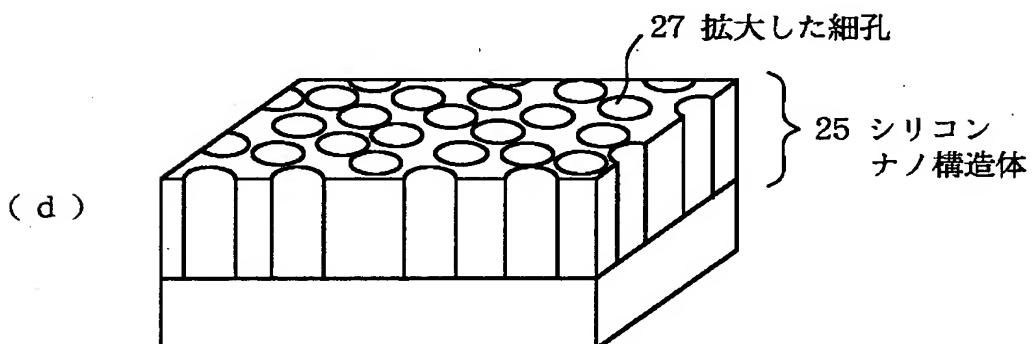
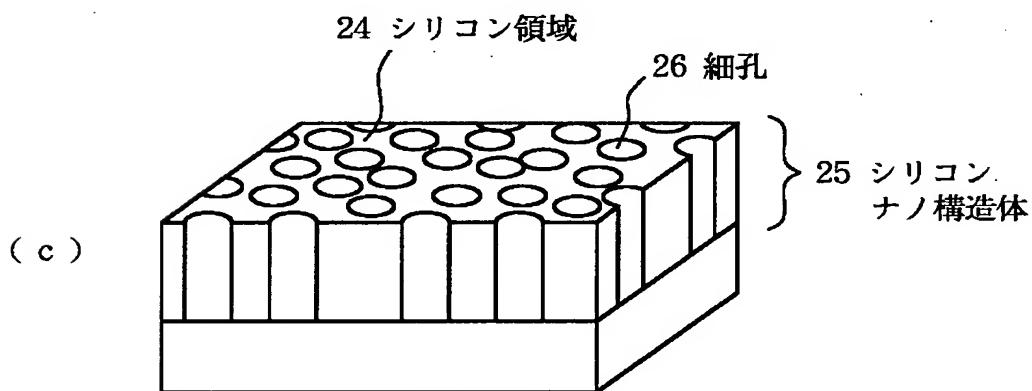
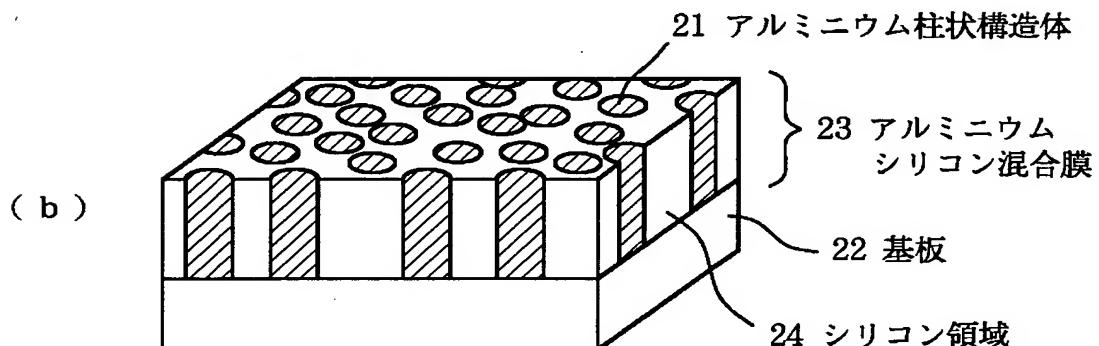
【図3】



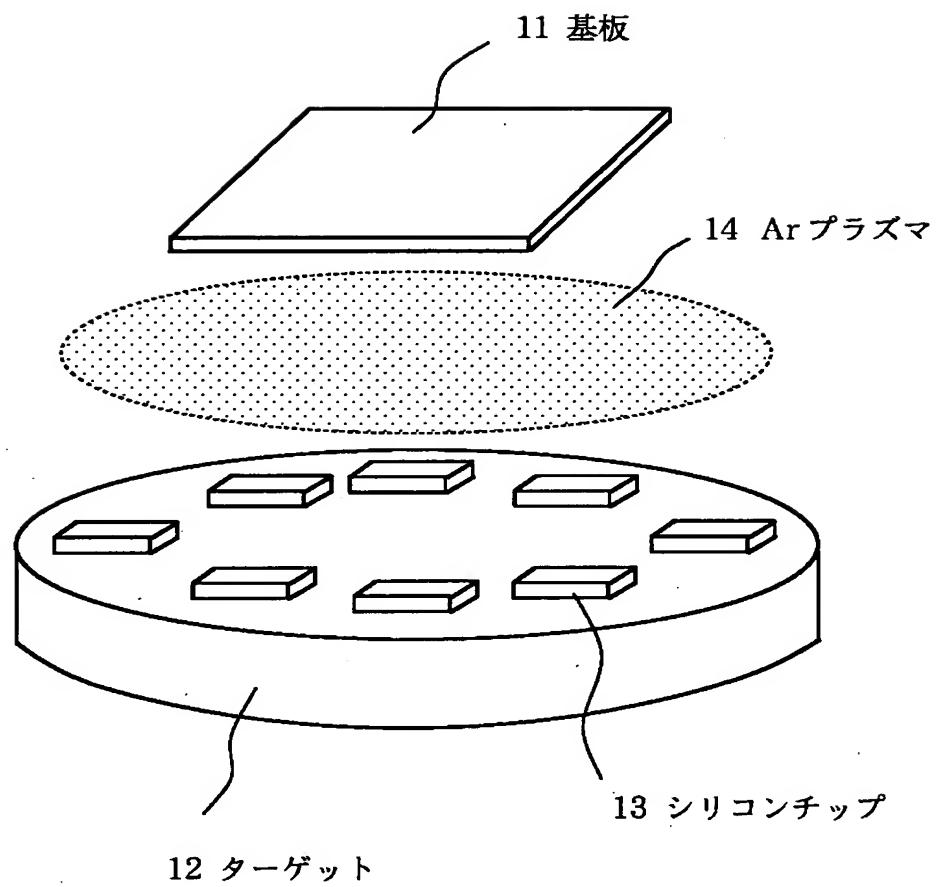
【図4】

(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程

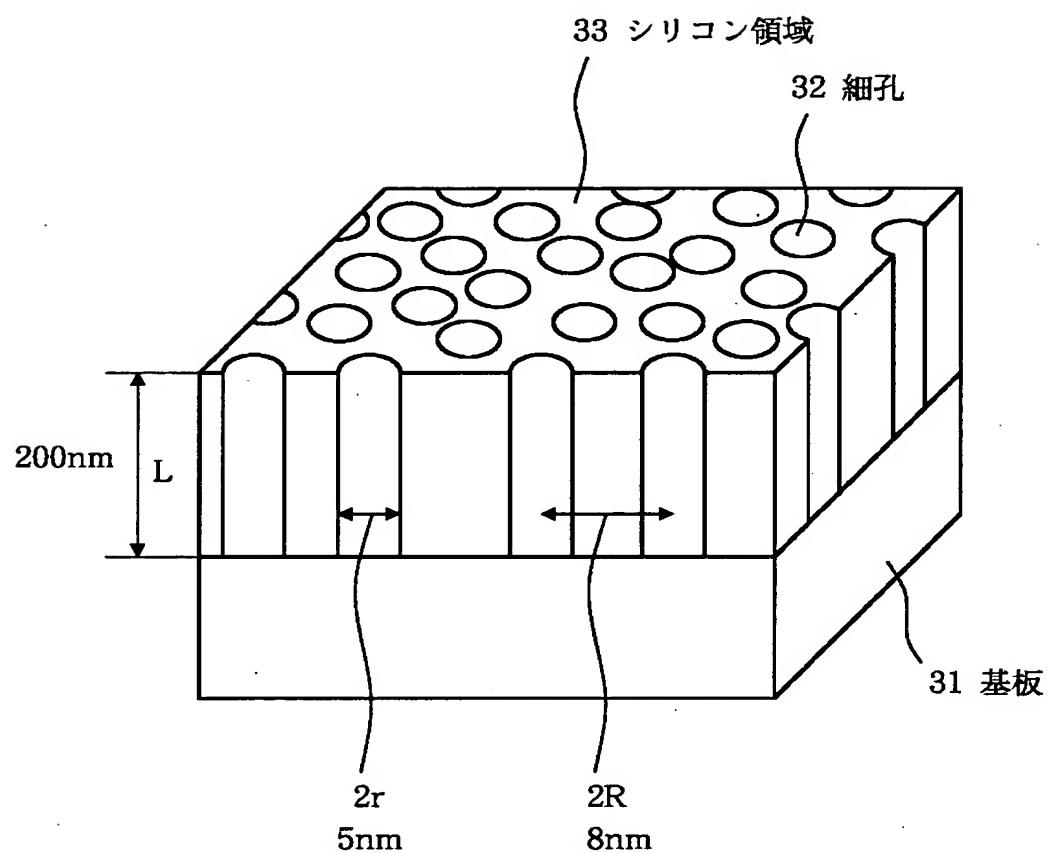
アルミニウムのターゲット上にシリコンチップを配置する。



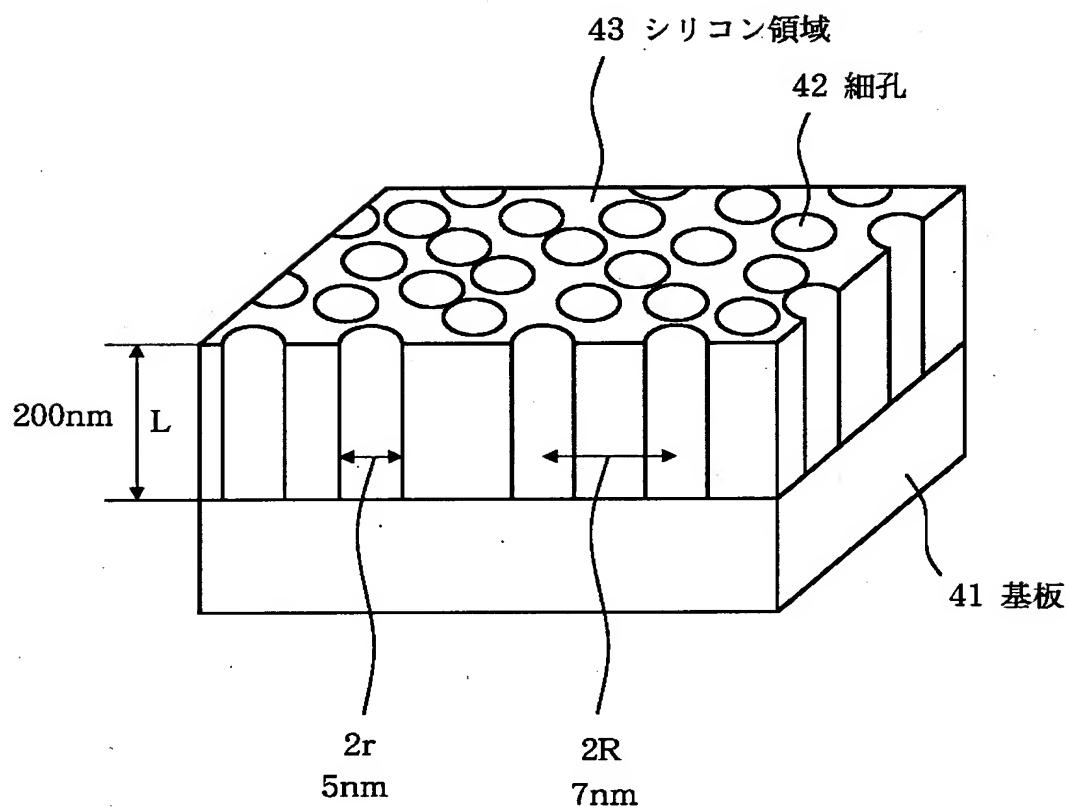
【図5】



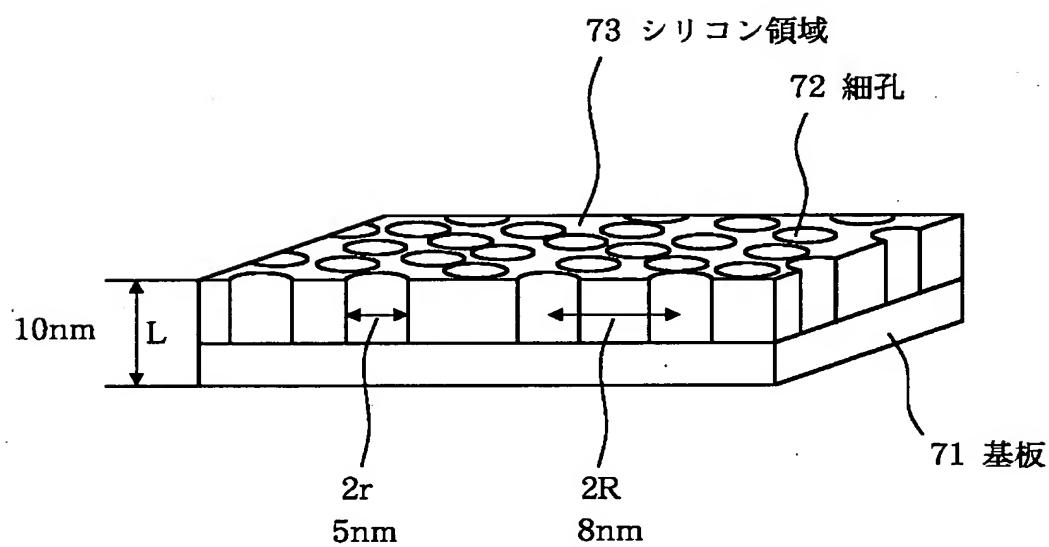
【図6】



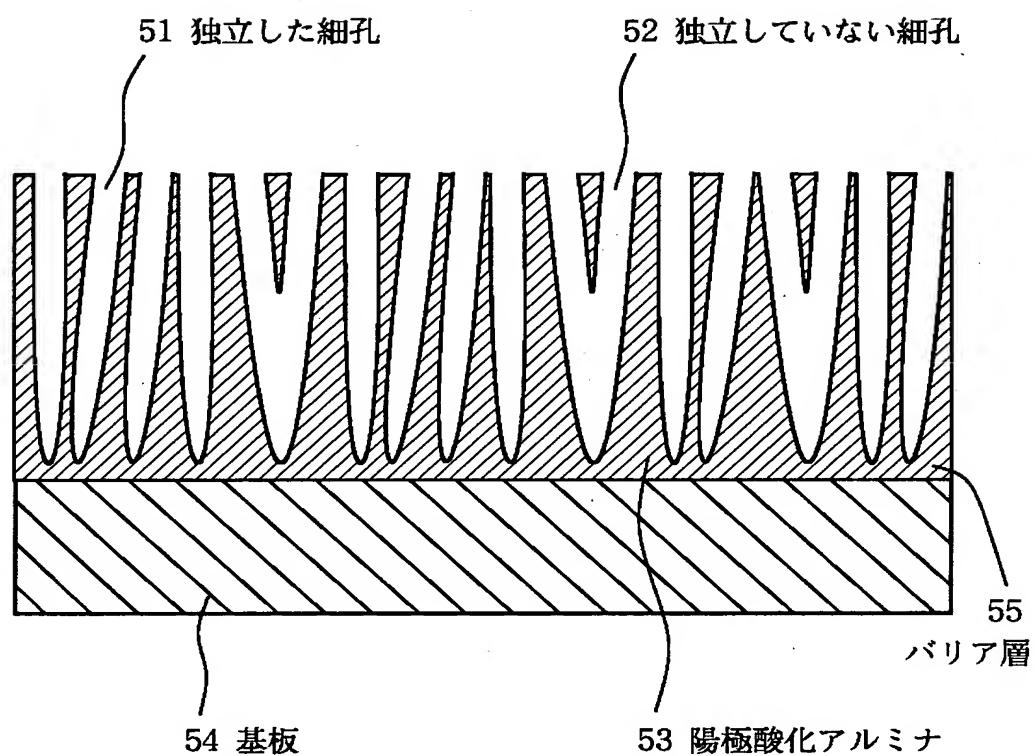
【図7】



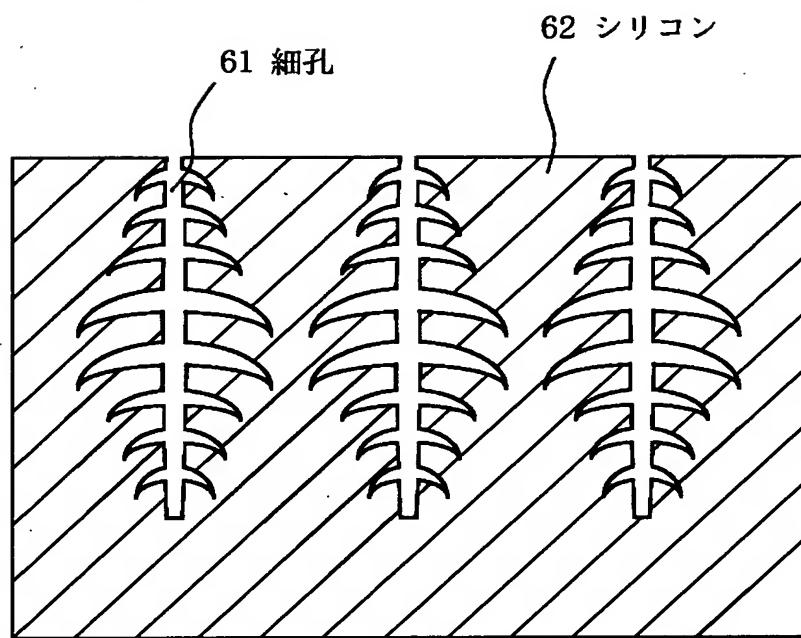
【図8】



【図9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として、利用可能な細孔を有するシリコンナノ構造体を提供する。

【解決手段】 柱状形状の細孔1とシリコンを主成分とするシリコン領域2を有する膜状の構造体であって、前記細孔1が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が10nm以下で、平均間隔が15nm以下で、細孔の長さと孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）が0.1～10000であり、かつ前記細孔が前記シリコン領域2で隔てられているシリコンナノ構造体。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社